

010972692 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 96-469641 19960913\_199647

XRAM Acc No: C96-146978 XRPX Acc No: N96-395873

Lithium sec. battery active powder mfr. - comprises dissolving raw active powder to produce droplets, heating to cause reaction, and evaporating

Patent Assignee: AICHI SEIKO KK (AICI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week

JP 8236112 A 19960913 JP 9561716 A 19950224 H01M-004/58 199647 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9561716 A 19950224

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

JP 8236112 A 6

Abstract (Basic): JP 8236112 A

Mfg. Li sec. battery active powder comprises spraying a material soln. made by dissolving the raw active material with a solvent to produce liq. droplets , heating the liq. droplets to react the raw materials in the liq. droplets , and evaporating the solvent in the droplets to mfr. an active powder .

USE - Used for anode or cathode Li sec. batteries using non-aq. electrolytic soln..

ADVANTAGE - A uniform active powder is obtd..

Dwg.1/4

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/58

International Patent Class (Additional): H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F1; X16-E01G

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 M 4/58  
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/58  
10/40

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平7-61716

(22) 出願日

平成7年(1995)2月24日

(71) 出願人 000116655

愛知製鋼株式会社

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地

(72) 発明者 安井 政治

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製  
鋼株式会社内

(72) 発明者 加藤 雅彦

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製  
鋼株式会社内

(72) 発明者 村上 彰彦

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製  
鋼株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

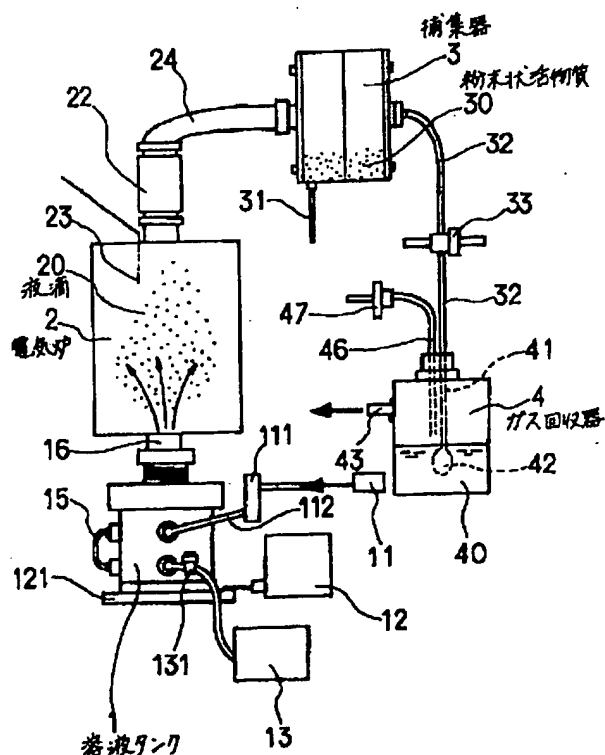
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用粉末状活物質の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 均一な組成を有し、粒子径が小さく、かつ高電流密度の充放電においてもその容量劣化が殆どない、リチウム二次電池用の粉末状活物質の製造方法を提供すること。

【構成】 非水電解液を用いたリチウム二次電池用の粉末状活物質を製造する方法であって、上記粉末状活物質の原料を溶媒に溶解した原料溶液を、電気炉2等において液滴状に噴霧し、上記液滴を加熱して該液滴中の原料を反応させると共に、該液滴中の上記溶媒を蒸発させて粉末状活物質を製造する。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液を用いたリチウム二次電池用の粉末状活物質を製造する方法であって、上記粉末状活物質の原料を溶媒に溶解した原料溶液を液滴状に噴霧し、次いで、上記液滴を加熱処理して、該液滴中の原料を反応させると共に、該液滴中の上記溶媒を蒸発させて粉末状活物質を製造することを特徴とするリチウム二次電池用粉末状活物質の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記原料はリチウム化合物と、金属又は金属化合物とよりなり、上記リチウム化合物はLiの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は蓚酸塩のうちの一種以上の化合物であることを特徴とするリチウム二次電池用の粉末状活物質の製造方法。

【請求項3】 請求項2において、上記金属原料は、Mn, Ni, Co, Ti, V, Al, Zn, Mo, Cu, Fe, Cr, のうち一種以上であり、上記金属化合物は、前記した金属元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、蓚酸塩の金属化合物のうちの一種以上であることを特徴とするリチウム二次電池用粉末状活物質の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記溶媒は、水、酸水溶液、アルカリ水溶液、有機溶媒のうちの一種以上であることを特徴とするリチウム二次電池用粉末状活物質の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項において、上記粉末状活物質は捕集器中に沈降捕集し、上記溶媒を蒸発させた蒸気は、蒸気捕集器外へ排出することを特徴とするリチウム二次電池用粉末状活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液を用いたリチウム二次電池における、正極用或は負極用に用いる粉末状活物質の製造方法に関する。

### 【0002】

【従来技術】 種々の二次電池のうち、特にリチウム二次電池は、電圧が高いうえ、自己放電が少なく保存性に優れている。そのため、多くの分野において有望な二次電池として期待されている。リチウム二次電池としては、正極活物質に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の金属酸化物を、一方負極活物質にリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素体等を用いるものがある（特開昭63-114065号）。

【0003】ところで、上記活物質は、従来、Li（リチウム）金属、Liの酸化物、水酸化物等のリチウム原料の粉末と、Mn, Ni, Co等の金属の粉末とを混合し、これらを高温で長時間加熱する、固相反応法により製造していた。

### 【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の固相反応法による活物質の製造方法は、高温かつ長時間を必要とする。また、上記従来の活物質は、固相反応であるため、活物質原料が十分に反応せず、均一な組成を有する活物質が得られない。また得られた活物質はその平均粒子径が $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ と大きい。また、上記活物質を用いたリチウム二次電池においては、高電流密度の充放電を行った場合、その容量劣化が大きい。

【0005】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑み、均一な組成を有し、粒子径が小さく、かつ高電流密度の充放電においてもその容量劣化が殆どない、リチウム二次電池用の粉末状活物質の製造方法を提供しようとするものである。

### 【0006】

【課題の解決手段】 本発明は、非水電解液を用いたリチウム二次電池用の粉末状活物質を製造する方法であって、上記粉末状活物質の原料を溶媒に溶解した原料溶液を液滴状に噴霧し、次いで、上記液滴を加熱して、該液滴中の原料を反応させると共に、該液滴中の上記溶媒を蒸発させて粉末状活物質を製造することを特徴とするリチウム二次電池用の粉末状活物質の製造方法にある。

【0007】 本発明において最も注目すべき点は、原料を溶媒に溶解した原料溶液を液滴に噴霧し、これを加熱処理して上記溶媒を蒸発させると共に、上記原料を反応させて粉末状活物質を得ることにある。つまり、本発明は、溶液反応法と噴霧加熱処理法とを用いたものである。

【0008】 本発明において、上記原料はリチウム化合物と、金属又は金属化合物とよりなり、上記リチウム化合物はLiの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は蓚酸塩のうちの一種以上の化合物であることが好ましい。これらのものは、比較的、溶液中でイオン化しやすく均一性向上の点で、優れている。

【0009】 次に、上記金属は、Mn, Ni, Co, Ti, V, Al, Zn, Mo, Cu, Fe, Cr, のうちの一種以上であり、上記金属化合物は上記金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、蓚酸塩の金属化合物のうちの一種以上の金属又は金属化合物であることが好ましい。これらのものは、比較的溶液中でイオン化しやすく均一性向上の点で優れている。

【0010】 上記溶媒は、例えば水、酸水溶液、アルカリ水溶液、有機溶媒のうちの一種以上のものを用いる。上記加熱処理は電気炉、ガス炉、重油炉中において行うことができる。そして加熱処理においては、瞬時に上記蒸発、反応を行わせることにより、効率よく活物質が製造できる。上記粉末状活物質は加熱した捕集器中に沈降捕集し、上記溶媒を蒸発させた蒸気は、蒸気捕集器外へ排出することが好ましい。これにより、効率よく粉末状活物質を得ることができる。

【0011】 上記原料溶液を液滴に噴霧する方法として

は、実施例に示すごとく、原料溶液に超音波振動を付与する方法がある。また、液滴噴霧の他の方法としては、圧縮した溶液をノズルから噴霧する方法、二流体ノズルを用いて溶液とガスを噴射する方法などがある。

【0012】また、上記液滴の加熱処理は、300～1200℃の加熱雰囲気中において行う。300℃未満では加熱処理が不十分であり、一方1200℃を超えると安定した装置の稼働が困難となるなどの問題がある。

【0013】上記の加熱処理とは、原料溶液と略同じ組成を有する液滴を加熱することにより熱分解して、該液滴中の原料成分を溶液反応させると共に、液滴中の溶媒を蒸発させる操作をいう。これにより反応により生じた粉末状活物質と溶媒蒸気とが生成する。この両者は、例えば、実施例に示すように捕集器において分離され、粉末状活物質が得られる。

【0014】本発明において得られた粉末状活物質は、主として球状の微粒子からなる。また、粉末状活物質は上記微粒子の一次粒子、二次粒子によって形成されている（図3参照）。また、噴霧された各液滴から生成した上記微粒子は、その平均粒子径が0.01～10μmである。

【0015】また、本発明においては、上記活物質中に、サイクル特性向上のために、例えばBr、Mg、Zn等の微量添加物を添加することもできる。本発明方法は、上記のごとく液相反応法であるため、上記微量添加物の混合も極めて容易である。

【0016】

【作用及び効果】本発明においては、上記原料を溶媒により溶解して原料溶液としている。そのため、原料を完全に均一化することができる。また、かかる均一の原料溶液を液滴に噴霧し、次いで上記のごとく加熱処理により原料を反応させている。そのため、原料は、加熱処理時の熱により、上記液滴中において、瞬時に反応して活物質となる。一方、液滴中の溶媒は、加熱処理時の熱により不要部分として蒸発し、反応系外へ放出される。

【0017】それ故、上記活物質は均一な組成のものを得ることができる。また、上記個々の活物質粒子は、上記のごとく噴霧された液滴毎に個々に形成される。そのため、活物質は上記のごとき微粒子の一次粒子、又はこのものが結合した二次粒子からなる粉末状活物質として得られる。

【0018】また、上記粉末状活物質は、これをリチウム二次電池の正極活物質又は負極活物質として用いる場合、その組成が均一で、かつ粉末状活物質からなるので、高電流密度の充放電においても容量劣化が殆どなく、優れたリチウム二次電池とすることができる。

【0019】上記のごとく、本発明によれば、均一な組成を有し、粒子径が小さく、かつ高電流密度の充放電においても容量劣化が殆どない、リチウム二次電池用の粉末状活物質の製造方法を提供することができる。

【0020】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかるリチウム二次電池用の粉末状活物質の製造方法につき、図1を用いて、該製造方法を実施する装置と共に説明する。即ち、本例における粉末状活物質の製造方法は、同図に示すごとく、まず粉末状活物質の原料を溶媒に溶解した原料溶液を溶液タンク1に入れ、この原料溶液に超音波振動を与えて原料溶液になすと共にこの液滴20を電気炉2内に噴霧する。

【0021】そして、この電気炉2内において、上記液滴を加熱処理して、熱分解する。即ち、この加熱処理により、上記液滴中の原料を反応させると共に該液滴中の上記溶媒を蒸発させて粉末状活物質を製造する。該粉末状活物質は捕集器3において、沈降捕集される。一方、上記溶媒の蒸気は、ガス回収器4へ排出されて、ここで捕集される。

【0022】以下これを詳細に説明する。上記製造装置は、上記原料溶液を入れる溶液タンク1と、これに石英パイプ16を介して連結した電気炉2と、捕集器3とガス回収器4とよりなる。上記溶液タンク1には、バルブ131を介して原料調整タンク13を、また流量計111、パイプ112を介して空気フィルタ11を接続する。また、溶液タンク1の下部には、超音波発振器121を配設する。超音波発振器121には、超音波振動させるための、振動子発振ユニット12を接続する。また、溶液タンク1には、原料のレベルゲージ15が設けられている。

【0023】上記電気炉2には、電気ヒータ及び温度コントローラ（図示略）が設けられており、またその内部には温度測定用の熱電対23が挿入してある。上記電気炉2と捕集器3との間には、石英ジョイント22、石英パイプ24が介設されている。捕集器3は、函体であり、その外部には保温ヒータが設けられており、内部へは温度センサ31が挿入されている。捕集器3とガス回収器4との間には、リーク弁33を介して、蒸気回収用の回収パイプ32が、設けられている。

【0024】ガス回収器4は、その内部にガス回収液40を有している。また、ガス回収器4には、ガス回収液40内に多孔質ガラス42を挿入したガスパイプ41が設けられている。該ガスパイプ41は、上記回収パイプ32と接続されている。また、ガス回収器4には、上記ガス回収液40よりも上方に開口し、リーク弁47を有するリークパイプ46を接続してある。また、ガス回収器4は、減圧パイプ43を介して、減圧吸引装置（図示略）に接続されている。

【0025】次に、本例における作用効果につき示す。上記粉末状活物質を製造するに当たっては、まず上記溶液タンク1内に原料調整タンク13より、原料を供給する。次いで、減圧吸引装置を作動させて、ガス回収器

4、捕集器3、電気炉2、溶液タンク1を減圧状態となすと共に、超音波発振器121を発振させる。

【0026】これにより、空気フィルタ11より、パイプ112を介して、溶液タンク1の原料溶液内に空気が送入される。そして、該空気によるバブリングと上記超音波振動とにより原料溶液は液滴20となって電気炉2内に噴霧される。電気炉2内においては、噴霧された液滴が急速に加熱処理されて、液滴中の原料が急速に反応すると共に溶媒が蒸発する。これにより、粉末状活物質が生成する。

【0027】そして、上記粉末状活物質と溶媒蒸気は、石英ジョイント22、石英パイプ24を通して、保温された捕集器3内に入る。捕集器3内においては、上記粉末状活物質30が沈降し、収集される。一方溶媒蒸気は、回収パイプ32、ガスパイプ41を経て、ガス回収器4のガス回収液40内に入り、回収される。

【0028】本例によれば、原料を一旦溶解して原料溶液となし、噴霧して液滴とし、電気炉2において、溶液反応させている。そのため、原料は、加熱処理時の熱によって液滴中において、瞬時に反応して活物質となる。

【0029】一方、液滴中の溶媒は、早急に反応系外へ放出される。それ故、上記活物質は均一な組成のものを得ることができる。また、個々の活物質粒子は、噴霧された液滴毎に形成される。そのため、活物質は、微粒子の一次粒子、二次粒子からなる粉末状活物質として得られる。また、粉末状活物質は均一組成であるため、正極拡散板又は負極拡散板として用いる場合、高電流密度の充放電においても殆ど容量劣化がない、優れたリチウム二次電池を構成することができる。

#### 【0030】実施例2

本例は、本発明により得られた粉末状活物質を用いてリチウム二次電池を作製し、その高電流密度の充放電テストを行った具体例につき、図2～図4を用いて示す。まず、上記粉末状活物質は、実施例1に示した装置及び捕集器により、正極用活物質として製造した。

【0031】即ち、まず上記正極用活物質の原料を溶媒に溶解して、原料溶液を調製した。上記原料は、リチウム化合物として硝酸リチウムを、金属化合物として硝酸マンガン6水和物を用い、両者の割合は1:2とした。そして、これらの混合物64gを溶媒としての水1リットルに対して溶解して原料溶液とした。

【0032】次に、原料溶液を溶液タンク1に入れ、超音波を1.63MHzの条件で作動させると共に、減圧吸引装置により、ガス回収器4を減圧とした。また、空気を5リットル/分の割合で吸引導入した。これにより、原料溶液は上記のごとく、液滴状となり、電気炉2内に噴霧されていく。電気炉2内の温度は550～900℃とした。

【0033】また、捕集器3内の温度は80～220℃とした。これにより、正極用の粉末状活物質を得た。こ

の粉末状活物質は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であった。上記粉末状活物質を用いて、導電材としてアセチレンブラックを用い、結着材としてPTFEを用いる方法により、正極に作製した。また、一方負極活物質としてLi金属を準備した。

【0034】そして、上記 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正極と、Li金属負極を用いて、リチウム二次電池を作製した。非水電解液としては、PC（プロピレンカーボネート）+DME（1,2ジメトキシエタン）であり、電解質として $\text{LiClO}_4$ を含有するものを用いた。また、セパレータとしては、ポリプロピレンフィルタを用いた。上記リチウム二次電池につき、高電流密度の充放電を行った。高電流密度の充放電条件は、カット・オフ電圧3.5～4.45V、電流密度2.0mA/cm<sup>2</sup>で行った。

【0035】また、比較例として、上記 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正極を固相法により合成した活物質を用いて比較正極を作製した。そして、その他は上記と同様にしてリチウム二次電池を構成し、同様の高電流密度の充放電テストを行なった。上記固相法による活物質は、次のようにして作製した。

【0036】即ち、上記活物質は、硝酸リチウムと電解二酸化マンガンとを混合し700℃で120時間焼成することにより得た。次に、この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質を粉碎し、他は上記と同様にして、比較例としての正極活物質を作製した。

【0037】その結果を図2に示す。同図には、上記のようにして作製した各2つのリチウム二次電池についてそれぞれ示した。同図において、曲線A1、A2は本発明により得た粉末状活物質を用いたリチウム二次電池の、曲線B1、B2は上記比較例において得た活物質を用いたリチウム二次電池の放電容量(mAh/g)を示している。

【0038】同図より、本発明法の粉末状活物質によれば、高電流密度の充放電によってもリチウム二次電池の容量劣化がないことが分かる。一方、従来法としての上記比較例による粉末状活物質によれば、高電流密度の充放電によって早期に容量劣化が認められる。

【0039】また、上記本発明法により得た粉末状活物質につき、その粒子構造をSEM写真(倍率5000倍)に撮影し、これを図3に示した。また、上記比較例の固相反応法により得たリチウム化合物について、上記と同様のSEM写真を図4に示した。

【0040】図3より知られるごとく、本発明法により得た粉末状活物質は、球状の微粒子からなり、一方上記比較例法により得たリチウム化合物は、比較的大きい角板状を呈していることが分る。この差異は、液滴噴霧法による液相反応法を用いた本発明法と、固体状原料を混合する固相反応法を用いた比較例法による差異に基づくものである。

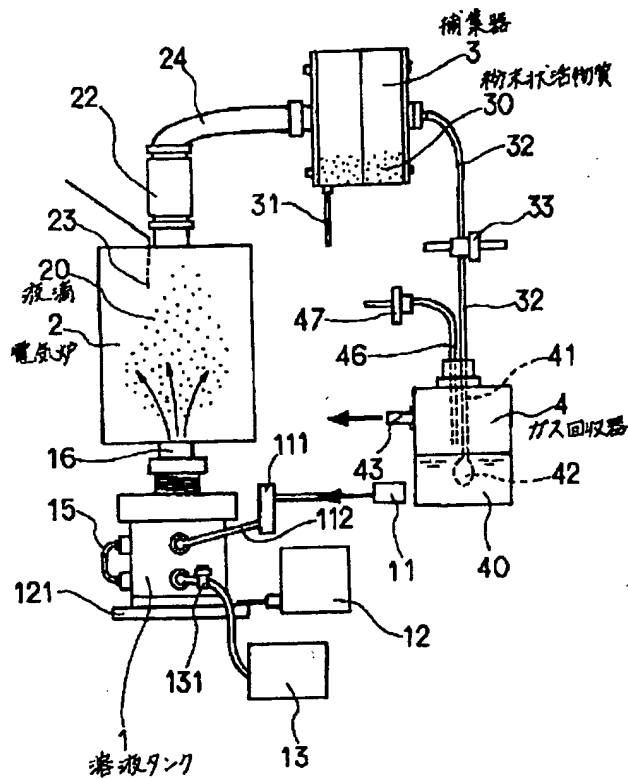
## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、粉末状活物質の製造方法を行うための製造装置の説明図。

【図2】実施例2の高電流密度の充放電における、サイクル数と放電容量の関係とを示す線図。

【図3】実施例2における、本発明法により得た粉末状活物質の粒子構造を示す図面代用写真（倍率5000倍）。

【図1】

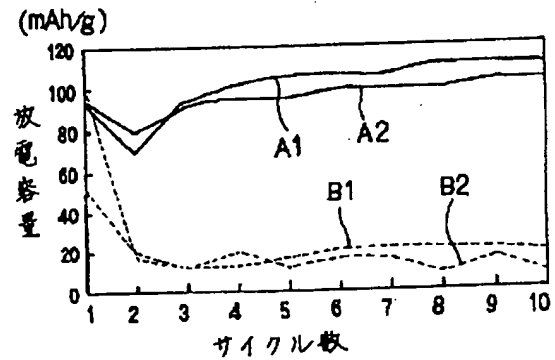


【図4】実施例2における、比較例法により得た活物質の粒子構造を示す図面代用写真（倍率5000倍）。

## 【符号の説明】

- 1... 溶液タンク,
- 2... 電気炉,
- 3... 捕集器,
- 4... ガス回収器,

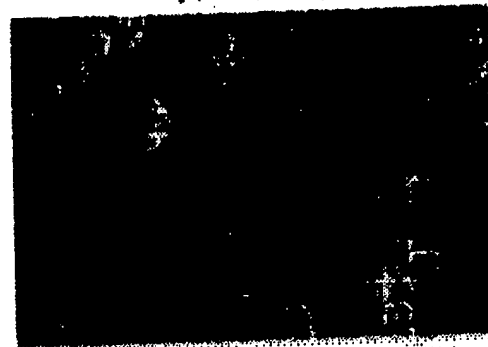
【図2】



【図3】

図面代用写真

(本発明)

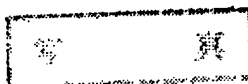


写真

【図4】

図面代用写真

(比較例)



---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 治

愛知県一宮市千秋町加茂字郷前13番地-1